

CURABLE FLUOROPOLYETHER RUBBER COMPOSITION

Patent Number: JP2001354764
Publication date: 2001-12-25
Inventor(s): SAKANO YASUNORI; YAMAGUCHI KOICHI; KOIKE NORIYUKI; SATO SHINICHI;
ARAI MASATOSHI; KINOSHITA HIROBUMI
Applicant(s): SHIN ETSU CHEM CO LTD
Requested
Patent: ☐ JP2001354764
Application
Number: JP20000179405 20000615
Priority Number
(s):
IPC
Classification: C08G65/336
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a curable fluoropolyether rubber composition which gives a cured material excellent in acid resistance and alkali resistance as well as in heat resistance, chemical resistance, solvent resistance, a mold release property, water repellency, oil repellency, weathering and the like, can be used in a wide range of applications, and is useful for e.g. a sealing material for a semiconductor, an O-ring, a diaphragm and a sealing material for an automobile or an airplane, a roll material for a copying machine, and a constituent material for electrodes of a secondary battery and a fuel cell.

SOLUTION: The rubber composition contains (A) a linear fluoropolyether compound having at least two alkenyl groups in the molecule, with a perfluoropolyether structure in the main chain, (B) an organosilicon compound having at least two hydrogen atoms bound to a silicon atom in the molecule, with all of the silicon atoms bound to a hydrogen atom being combined with a benzene ring, and (C) a hydrosilylation catalyst.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-354764

(P2001-354764A)

(43) 公開日 平成13年12月25日 (2001. 12. 25)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

データベース(参考)

C 0 8 G 65/336

C 0 8 G 65/336

4 J 0 0 5

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2000-179405(P2000-179405)

(22) 出願日 平成12年6月15日 (2000. 6. 15)

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 坂野 安則

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(72) 発明者 山口 浩一

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(74) 代理人 100079304

弁理士 小島 隆司 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性フルオロポリエーテルゴム組成物

(57) 【要約】

【解決手段】 (A) 1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中にパーフルオロポリエーテル構造を有する直鎖状フルオロポリエーテル化合物、

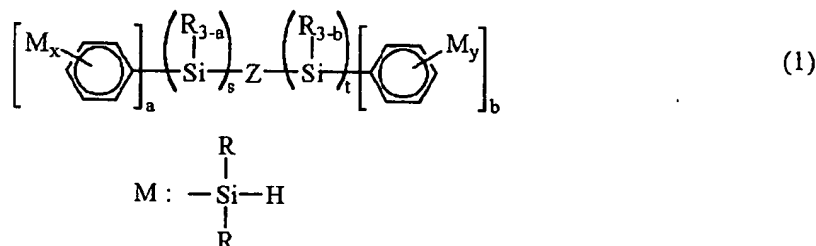
(B) 1分子中にケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも2個有し、水素原子に結合したケイ素原子が全てベンゼン環に結合している有機ケイ素化合物、(C) ヒドロシリル化反応触媒を含有することを特徴とする硬化性フルオロポリエーテルゴム組成物。

【効果】 本発明の硬化性フルオロポリエーテルゴム硬化物は、耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性、離型性、撥水性、撥油性、耐候性等に優れている上、耐酸性、耐アルカリ性に優れた硬化物を与え、幅広い成形用途に利用可能で、例えば半導体製造装置のシール材、自動車用、航空機用Oリング、ダイヤフラム、シール材料、複写機用のロール材料、二次電池及び燃料電池の電極構成材料等に有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中にパーフルオロポリエーテル構造を有する直鎖状フルオロポリエーテル化合物、

(B) 1分子中にケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも2個有し、水素原子に結合したケイ素原子が全てベンゼン環に結合している有機ケイ素化合物、(C) ヒ*



(式中、Rは同一又は異種の炭素数1～20の1価炭化水素基である。x及びyは1～5の整数であり、aは1又は2であり、bは0、1又は2であり、s及びtは0又は1である。Zは水素原子、酸素原子、-R、-Q-Rf、-SiR₂、-Q-、-Rf'-、又は-Q-Rf'-Q-で表される1価又は2価の基である。但し、Qは炭素数1～15の2価炭化水素基であり、エーテル結合、アミド結合又はカルボニル結合を含んでいてもよく、Rfは1価のパーフルオロアルキル基又はパー*

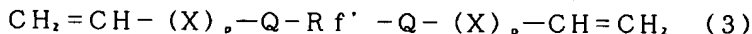
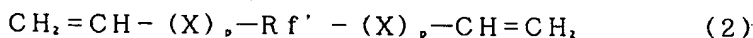
*ドロシリル化反応触媒を含有することを特徴とする硬化性フルオロポリエーテルゴム組成物。

【請求項2】 (B) 成分のケイ素化合物が、下記一般式(1)で表されるものである請求項1記載の硬化性フルオロポリエーテルゴム組成物。

【化1】

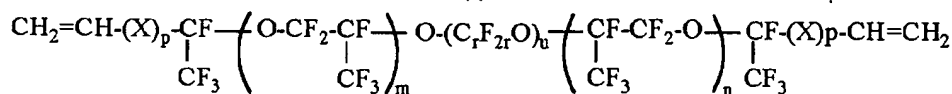
※フルオロオキシアルキル基であり、Rf'は2価のパーフルオロアルキレン基又はパーフルオロオキシアルキレン基である。また、それぞれのベンゼン環の水素原子は置換されていてもよい。)

20 【請求項3】 (A) 成分が、下記一般式(2)又は(3)で表される直鎖状フルオロポリエーテル化合物である請求項1記載の硬化性フルオロポリエーテルゴム組成物。



(式中、Xは独立に-CH₂-, -CH₂O-, 又は-Y-NR'-CO-(但し、Yは-CH₂-又は下記構造式(A)で示される基であり、R'は水素原子、メチル基、フェニル基又はアリル基である。)であり、Qは炭素数1～15の2価炭化水素基であり、エーテル結合、アミド結合又はカルボニル結合を含んでいてもよく、Rf'は2価のパーフルオロアルキレン基又はパーフルオロオキシアルキレン基である。pは独立に0又は1である。)

【化2】



(4)

(式中、Xは独立に-CH₂-, -CH₂O-, 又は-Y-NR'-CO-(但し、Yは-CH₂-又は下記構造式(A)で示される基であり、R'は水素原子、メチル基、フェニル基又はアリル基である。)である。pは独立に0又は1、rは2～6の整数、uは1～6の整数、m、nはそれぞれ0～200の整数である。)

【化4】



【請求項4】 (A) 成分が、下記一般式(4)で表される直鎖状フルオロポリエーテル化合物である請求項3記載の硬化性フルオロポリエーテルゴム組成物。

【化3】



【発明の詳細な説明】

【0001】

50 【発明の属する技術分野】 本発明は、耐熱性、耐薬品

性、耐溶剤性、離型性、撥水性、撥油性、耐候性に優れ、耐酸性を改良した硬化物を得ることができる硬化性フルオロポリエーテル組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中にパーフルオロポリエーテル構造を有する直鎖状フルオロポリエーテル化合物、1分子中にH-SiOSi構造を少なくとも2個有する有機ケイ素化合物及びヒドロシリル化反応触媒からなる組成物から、耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性、離型性、撥水性、撥油性、耐候性等の性質がバランスよく、優れた硬化物を得ることが特許公報第2990646号等で提案されている。

【0003】しかしながら、このようなフルオロポリエーテルゴム組成物は、ほとんどの用途においては十分な性能を有しているものの、耐酸性を要求される半導体関連用途、エンジンオイル用途では、更に耐酸性が高いことが要求される。

【0004】本発明は、上記要望に応えるためになされたもので、耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性、離型性、撥水性、撥油性、耐候性等に優れている上、耐酸性に優れた硬化物を与える硬化性フルオロポリエーテルゴム組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中にパーフルオロポリエーテル構造を有する直鎖状フルオロポリエーテル化合物、1分子中にケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも2個有し、水素原子に結合したケイ素原子が全てベンゼン環に結合している有機ケイ素化合物、ヒドロシリル化反応触媒を配合することにより、耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性、離型性、撥水性、撥油性、耐候性等に優れている上、耐酸性に優れた硬化物を与える硬化性フルオロポリエーテルゴム組成物が得られることを見出した。

【0006】即ち、特許公報第2990646号（特開平8-199070号公報）等で示されているようなH-SiOSi構造を有する有機ケイ素化合物を使用するフルオロポリエーテルゴム組成物は、酸に対してSiOSi結合のケイ素-炭素間の開裂が起こるためあまり強くない。そこで、本発明者らは種々検討を行った結果、ケイ素原子に結合したベンゼン環のケイ素-炭素間の結合が酸に対しては非常に安定な構造であることを見出すと共に、水素原子に結合したケイ素原子にベンゼン環が結合している有機ケイ素化合物を用いることにより、耐酸性に優れたフルオロポリエーテルゴム組成物を得ることができることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

【0007】従って、本発明は、(A) 1分子中に少な

くとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中にパーフルオロポリエーテル構造を有する直鎖状フルオロポリエーテル化合物、(B) 1分子中にケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも2個有し、水素原子に結合したケイ素原子が全てベンゼン環に結合している有機ケイ素化合物、(C) ヒドロシリル化反応触媒を含有することを特徴とする硬化性フルオロポリエーテルゴム組成物を提供する。

【0008】以下、本発明につき更に詳しく説明する。

10 本発明に用いる(A)成分の直鎖状フルオロポリエーテル化合物は、1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中に2個のパーフルオロアルキルエーテル構造を有するものである。

【0009】ここで、パーフルオロアルキルエーテル構造としては、 $-C_dF_{2+d}O-$ （式中、各単位のdは独立に1~6の整数である。）の多数の繰り返し単位を含むもので、例えば下記一般式(5)で示されるものなどが挙げられる。

$(C_dF_{2+d}O)_n$ (5)

(dは1~500、好ましくは2~400、より好ましくは10~200の整数である。)

【0010】上記式(5)で示される繰り返し単位としては、例えば下記の単位等が挙げられる。なお、前記パーフルオロアルキルエーテル構造は、これらの繰り返し単位の1種単独で構成されていてもよいし、2種以上の組み合わせであってもよい。

$-CF_2O-$, $-CF_2CF_2O-$, $-CF_2CF_2CF_2O-$, $-CF(CF_3)CF_2O-$, $-CF_2CF_2CF_2CF_2O-$, $-CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2O-$, $-C(CF_3)_2O-$

これらの中では、特に下記単位が好適である。

$-CF_2O-$, $-CF_2CF_2O-$, $-CF_2CF_2CF_2O-$, $-CF(CF_3)CF_2O-$

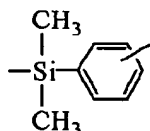
【0011】また、(A)成分の直鎖状フルオロポリエーテル化合物中のアルケニル基としては、炭素数2~8、特に2~6で、かつ末端に $CH_2=CH-$ 構造を有するものが好ましく、例えばビニル基、アリル基、プロベニル基、イソプロベニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等が挙げられ、中でもビニル基、アリル基が好ましい。このアルケニル基は、分子中に存在していてもよいが、分子鎖の両末端に結合していることが好ましく、この場合、直鎖状フルオロポリエーテル化合物の主鎖の両端部に直接結合していてもよいし、下記に示すような2個の連結基を介して主鎖と結合していてもよい。

$-CH_2-$, $-CH_2O-$, $-Y-NR'-CO-$

(但し、Yは $-CH_2-$ 又は下記構造式(A)で示される基であり、R'は水素原子、メチル基、フェニル基又はアリル基である。)

【0012】

【化5】

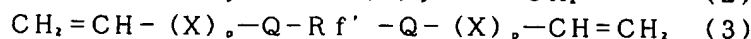
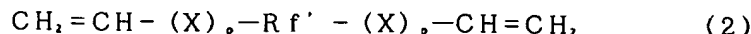


(A)

* (o, m又はp位)

【0013】このような(A)成分の直鎖状フルオロポリエーテル化合物としては、下記一般式(2)、(3)で示されるものが好ましい。

*

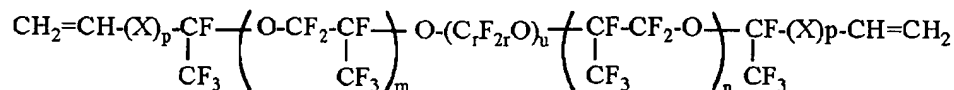


〔式中、Xは独立に $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、又は $-\text{Y}-\text{NR}'-\text{CO}-$ (但し、Yは $-\text{CH}_2-$ 又は下記構造式(A)で示される基であり、R'は水素原子、メチル基、フェニル基又はアリル基である。)であり、Qは炭素数1~15の2価炭化水素基であり、エーテル結合、アミド結合又はカルボニル結合を含んでいてもよく、Rf'は2価のパーフルオロアルキレン基又はパーフルオロオキシアルキレン基である。pは独立に0又は1である。〕

【0014】

【化6】

※



(4)

〔式中、Xは上記と同様である。pは独立に0又は1、rは2~6の整数、uは1~6の整数、m、nはそれぞれ0~200の整数である。〕

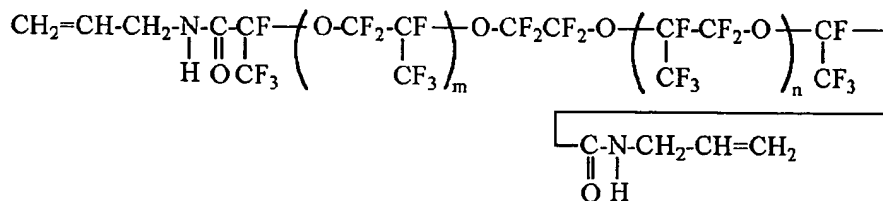
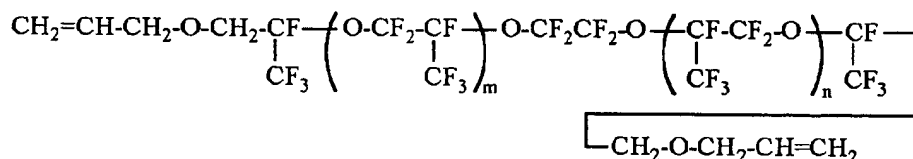
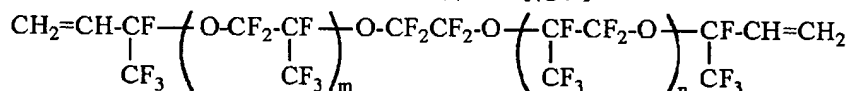
【0016】上記式(4)の直鎖状フルオロポリエーテル化合物は、重量平均分子量が400~100,000、特に1,000~50,000であることが望ましい★30

★い。

【0017】式(4)で表されるフルオロポリエーテル化合物の具体例としては、下記化合物等を例示することができる。なお、式中、m、nは前記と同様である。

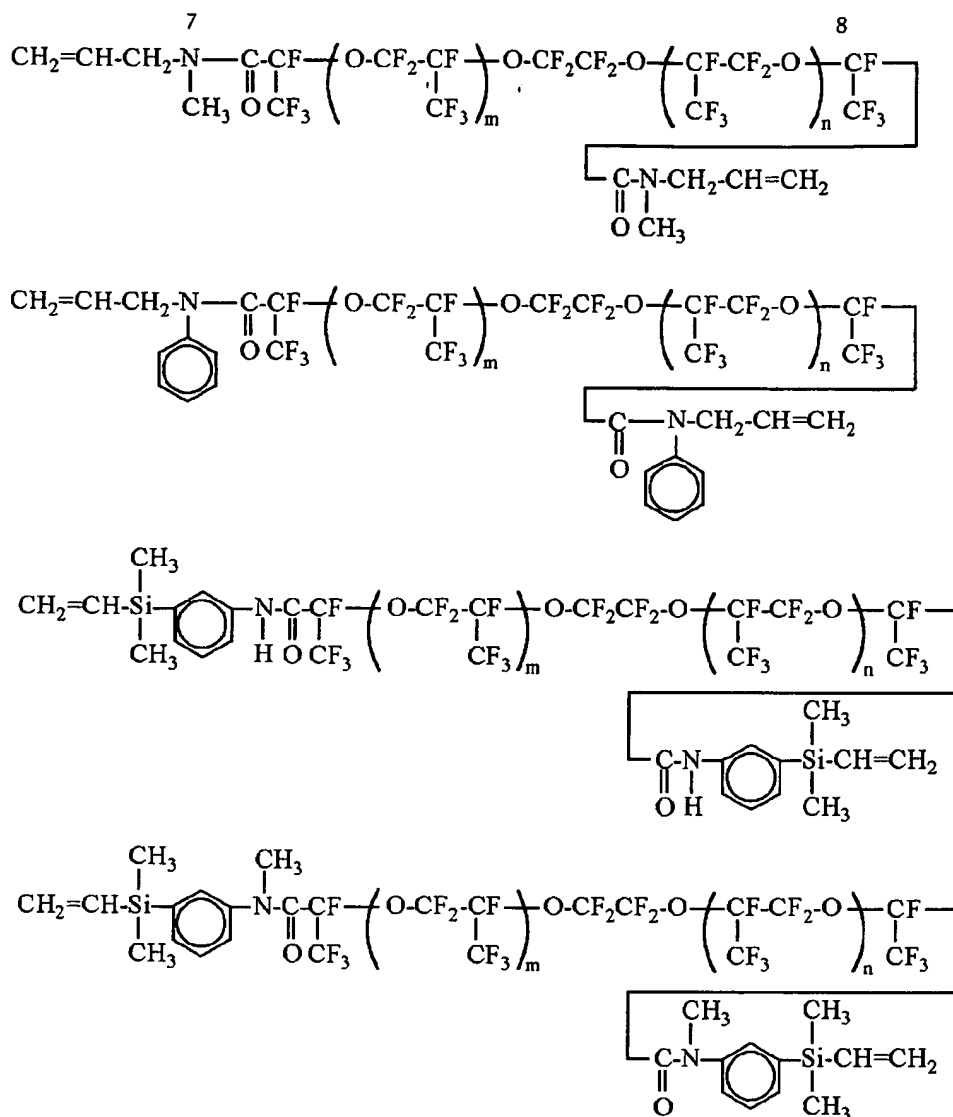
【0018】

【化8】



【0019】

【化9】



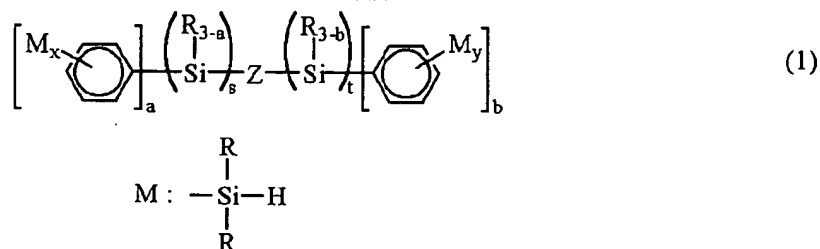
【0020】更に、本発明では、直鎖状フルオロポリエーテル化合物を目的に応じた所望の重量平均分子量に調節するため、予め上記した直鎖状フルオロポリエーテル化合物を分子内にSiH基を2個含有する有機ケイ素化合物と通常の方法及び条件でヒドロシリル化反応させ、鎖長延長した生成物を(A)成分として使用することも可能である。

【0021】次に(B)成分は、上記(A)成分の架橋剤、鎖長延長剤として作用するものである。(B)成分*

*は1分子中にケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも2個有し、水素原子に結合したケイ素原子が全てベンゼン環に結合する有機ケイ素化合物であれば特に制限されるものではない。このような有機ケイ素化合物の例としては、下記一般式(1)で表されるものが挙げられる。

【0022】

【化10】



(式中、Rは同一又は異種の炭素数1~20の1価炭化水素基である。x及びyは1~5の整数であり、aは1

又は2であり、bは0、1又は2であり、s及びtは0又は1である。Zは水素原子、酸素原子、 $-R$ 、 $-Q-Rf$ 、 $-SiR_2-$ 、 $-Q-$ 、 $-Rf'-$ 、又は $-Q-Rf'-Q-$ で表される1価又は2価の基である。但し、Qは炭素数1～15の2価炭化水素基であり、エーテル結合、アミド結合又はカルボニル結合を含んでもよく、Rfは1価のパーフルオロアルキル基又はパーフルオロオキシアルキル基であり、Rf'は2価のパーフルオロアルキレン基又はパーフルオロオキシアルキレン基である。また、それぞれのベンゼン環の水素原子はハロゲン原子、メチル基、エチル基等の低級アルキル基などで置換されていてもよい。)

【0023】ここで、Rの1価炭化水素基としては、メチル、エチル、プロピル等のアルキル基、フェニル等のアリール基などが挙げられ、詳しくは後述する。また、Qの2価炭化水素基としては、メチレン、エチレン、プロピレン、テトラメチレン、ヘキサメチレン等のアルキレン基、フェニレン等のアリーレン基、これらアルキレン基とアリーレン基とが結合した基などが挙げられ、これらはエーテル結合、アミド結合、カルボニル結合を含

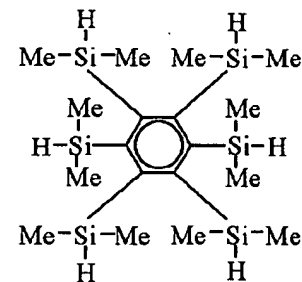
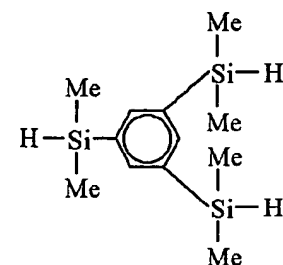
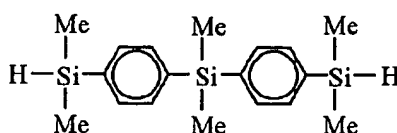
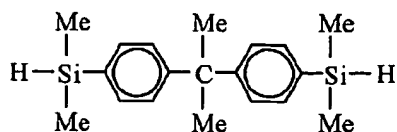
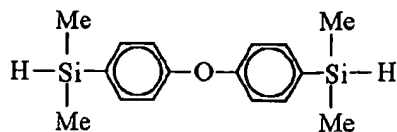
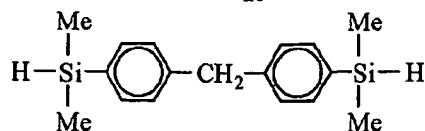
【0024】Zは、上述した通り、1価の基($-H$ 、 $-R$ 、 $-Q-Rf$)又は2価の基($-O-$ 、 $-SiR_2-$ 、 $-Q-$ 、 $-Rf'-$ 、 $-Q-Rf'-Q-$)であり、これはa、b、s、tの値によって選定される。

【0025】上記式(1)で示される有機ケイ素化合物として、具体的には次に示すものが挙げられる。なお、Meはメチル基を示す(以下、同様)。

【0026】

【化11】

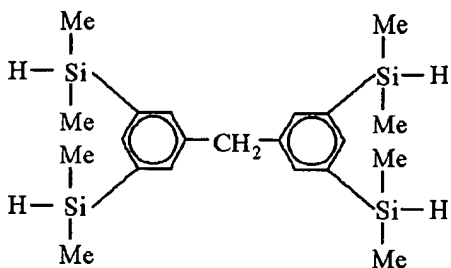
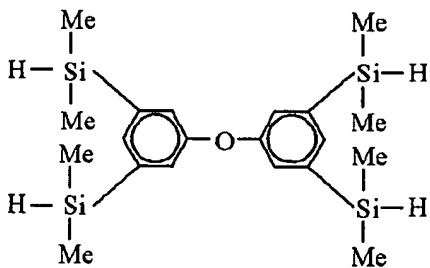
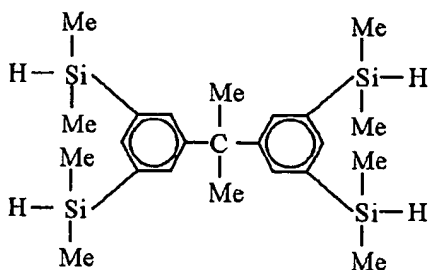
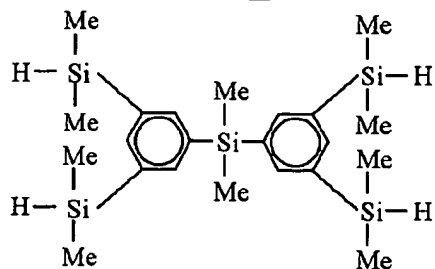
30



【0027】

【化12】

11



(7)

2001-354764

12

【0028】また、(A)成分との相溶性、分散性、硬化後の均一性を考慮して、1分子中に1個以上の1価のパーフルオロアルキル基、1価のパーフルオロオキシアルキル基、2価のパーフルオロアルキレン基又は2価のパーフルオロオキシアルキレン基を有しているものを使用することができる。なお、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルキレン基は炭素数1~20のものが好ましく、パーフルオロオキシアルキル基、パーフルオロオキシアルキレン基としては炭素数1~500、特に4~500のものが好ましい。

【0029】上記パーフルオロアルキル基、パーフルオロオキシアルキル基、パーフルオロアルキレン基、パーフルオロオキシアルキレン基としては、下記一般式で示される基を例示することができる。

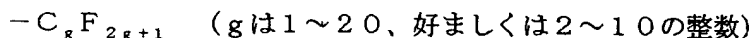
【0030】

【化13】

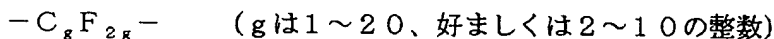
20

30

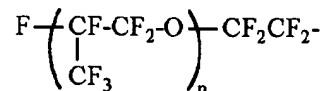
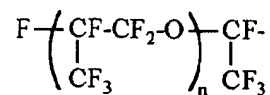
1 価のパーフルオロアルキル基：



2 価のパーフルオロアルキレン基：

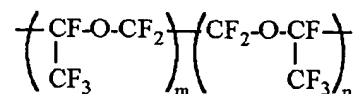


1 価のパーフルオロオキシアルキル基：

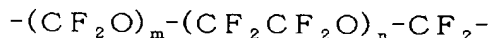


(n は 1 ～ 5 の整数)

2 価のパーフルオロオキシアルキレン基：

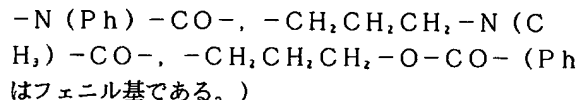
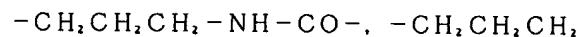
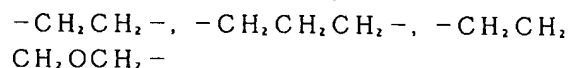


(m + n は 2 ～ 100 の整数)



(m, n はそれぞれ 1 ～ 50 の整数)

【0031】また、これらパーフルオロ（オキシ）アルキル基、パーフルオロ（オキシ）アルキレン基は、ケイ素原子に直接結合していてもよいが、ケイ素原子と2価の連結基を介して結合していてもよい。ここで、2価の連結基としては、アルキレン基、アリーレン基やこれらの組み合わせでも、あるいはこれらにエーテル結合酸素原子やアミド結合、カルボニル結合等を介在するものであってもよく、例えば炭素原子数2～12のものが好ましく、下記の基等が挙げられる。



【0032】また、この(B)成分の有機ケイ素化合物における1価又は2価の含フッ素置換基、即ちパーフルオロアルキル基、パーフルオロオキシアルキル基、パーフルオロアルキレン基あるいはパーフルオロオキシアルキレン基を含有する1価の有機基以外のケイ素原子に結合した1価の置換基(R)としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基；あるいはこれらの基の水素原子の一部が塩素原子、シアノ基等で置換された、例

えばクロロメチル基、クロロプロピル基、シアノエチル基等の炭素原子数1～20の非置換又は置換炭化水素基が挙げられる。

【0033】更に、この有機ケイ素化合物における分子中のケイ素原子数は特に制限されないが、通常2～60、特に3～30程度が好ましい。

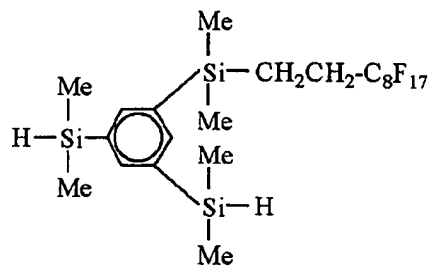
【0034】このような有機ケイ素化合物としては、例えば下記のような化合物が挙げられ、これらの化合物は、1種単独で使用しても2種以上を併用して用いてもよい。なお、下記式でMeはメチル基、Phはフェニル基を示す。

【0035】

【化14】

特開2001-354764

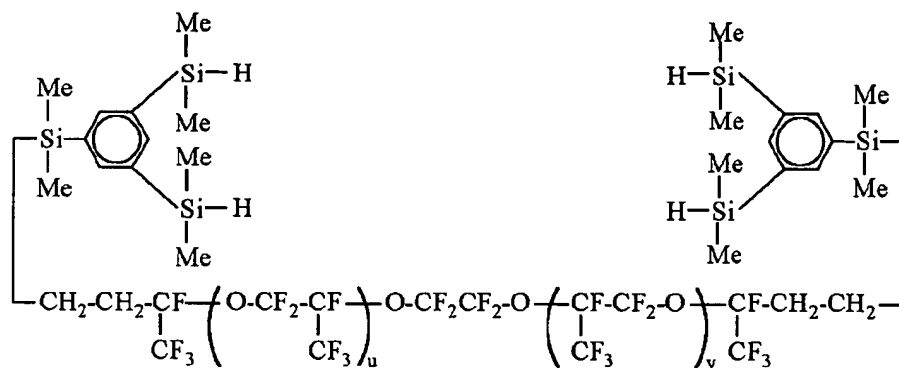
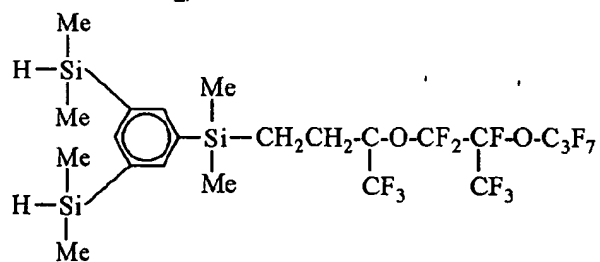
【0036】
【化15】



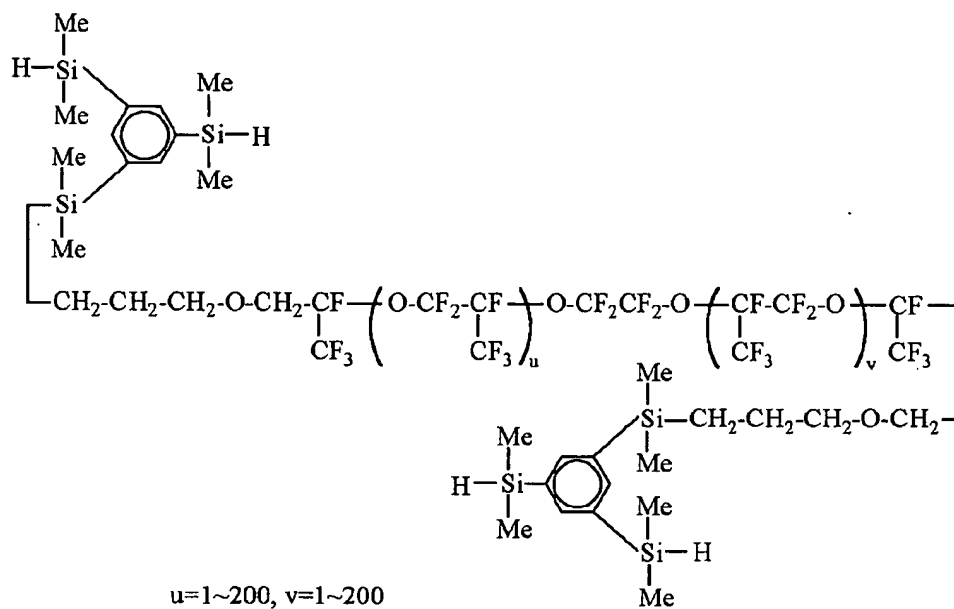
10

17

18



u=1~200, v=1~200



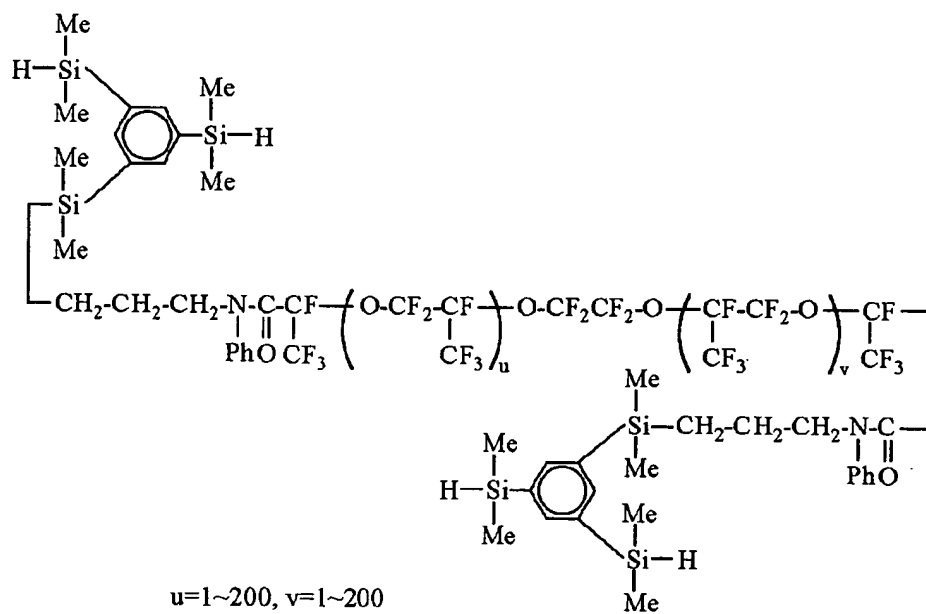
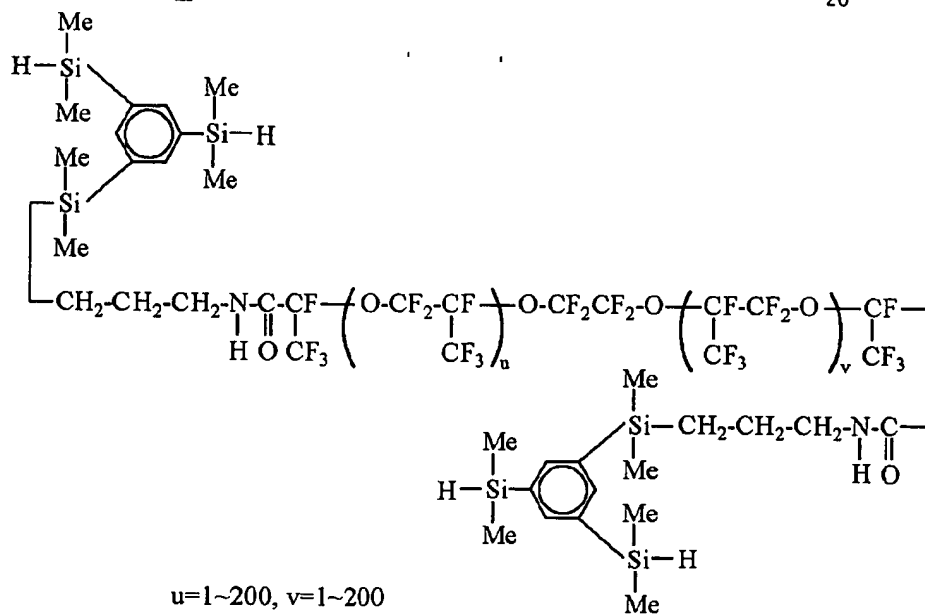
u=1~200, v=1~200

[0037]

40 [化16]

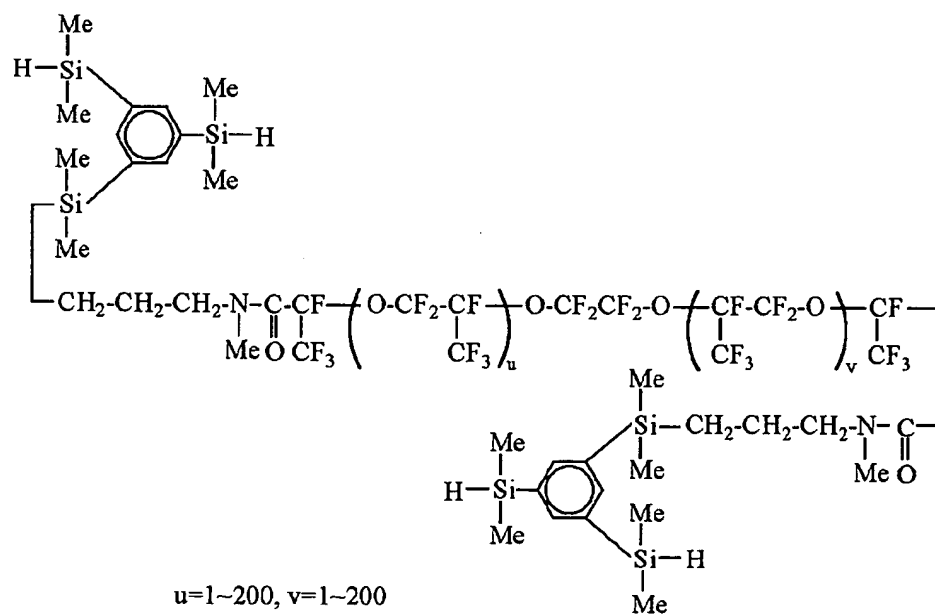
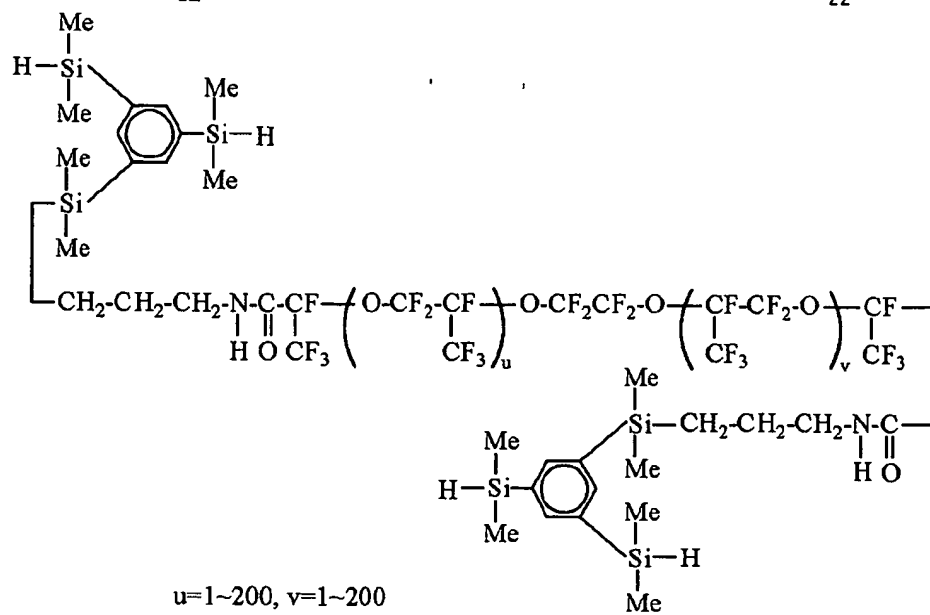
19

20



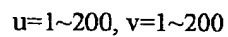
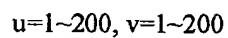
【0038】

【化17】



[0039]

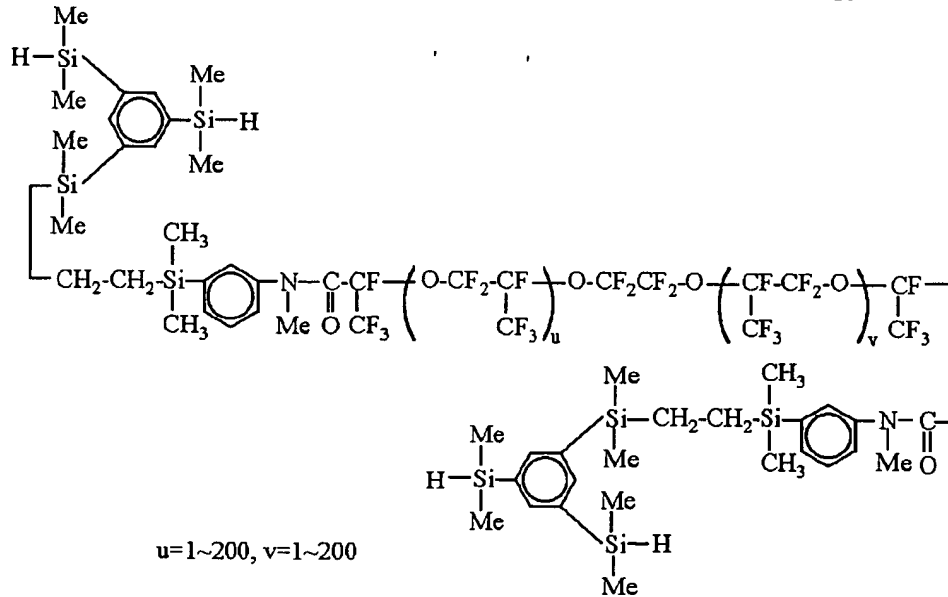
[化18]



【化19】

25

26



【0041】(B)成分の配合量は、通常(A)成分中に含まれるビニル基、アリル基、シクロアルケニル基等のアルケニル基1モルに対して、(B)成分中のヒドロシリル基、即ちSiH基の量が好ましくは0.5~5モル、より好ましくは1~2モル供給する量が好適である。(B)成分の配合量が少なすぎると架橋度合いが不十分になる場合があり、多すぎると鎖長延長が優先し、硬化が不十分となったり、発泡したり、耐熱性、圧縮永久歪み特性等が悪化する場合がある。

【0042】(C)成分のヒドロシリル化反応触媒としては、遷移金属、例えばPt、Rh、Pd等の白金族金属やこれら遷移金属の化合物などが好ましく使用される。本発明では、これら化合物が一般に貴金属の化合物で高価格であることから、比較的入手しやすい白金化合物が好適に用いられる。

【0043】白金化合物としては、具体的に塩化白金酸又は塩化白金酸とエチレン等のオレフィンとの錯体、アルコールやビニルシロキサンとの錯体、白金/シリカ、アルミナ又はカーボン等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

【0044】白金化合物以外の白金族金属化合物としては、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、パラジウム系化合物等が知られており、例えば、 $RhCl(PPh_3)_3$ 、 $RhCl(CO)(PPh_3)_2$ 、 $RhCl(C_2H_5)_2$ 、 $Ru_3(CO)_{12}$ 、 $IrCl(CO)(PPh_3)_2$ 、 $Pd(PPh_3)_4$ 等が挙げられる(なお、Phはフェニル基を示す)。

【0045】これらの触媒の使用量は、特に制限されるものではなく、触媒量で所望とする硬化速度を得ることができるが、経済的見地又は良好な硬化物を得るためには硬化性組成物全量に対して0.1~1,000ppm(白金族金属換算)、より好ましくは0.1~500ppm(同上)程度の範囲とすることがよい。

【0046】本発明の硬化性組成物には(A)成分の架橋剤、鎖長延長剤として(B)成分に加えて、作業性、ゴム物性等の調整のためH-Si-O-Si構造やH-SiCH₃構造等の(B)成分に該当しない構造で、1分子中にSiH構造を少なくとも2個有する有機ケイ素化合物を任意の割合で配合することもできる。このような(B)成分に該当しない含SiH有機ケイ素化合物は、SiH基を1分子中に2個以上有するものであれば特に限定されず、鎖状、環状、網目状などの構造をとっていてもよい。

【0047】(A)成分の架橋剤、鎖長延長剤として(B)成分のほかヒドロシリル基、即ちSiH基を有する有機ケイ素化合物を添加する場合、通常(A)成分に含まれるビニル基、アリル基、シクロアルケニル基等のアルケニル基1モルに対して、SiH基の合計量が好ましくは0.5~5モル、より好ましくは1~2モル供給する量が好適である。SiH基の量が少なすぎると架橋度合いが不十分になる場合があり、多すぎると鎖長延長が優先し、硬化が不十分となったり、発泡したり、耐熱性、圧縮永久歪み特性等が悪化する場合がある。

【0048】(B)成分に対する(B)成分以外のSiH構造を有する有機ケイ素化合物の配合量は特に限定されるものではなく、用途に応じて任意に設定できる。

【0049】本発明の硬化性組成物には、その実用性を高めるために種々の添加剤を必要に応じて添加することができる。これら添加剤として、具体的には硬化性組成物の硬化速度を制御する目的で加えるCH₂=CH-

(R)SiO単位(式中、Rは水素原子又は置換もしくは非置換の1価炭化水素基である。)を含むポリシロキサン(特公昭48-10947号公報参照)及びアセチレン化合物(米国特許第3445420号及び特公平4-3774号公報参照)、更に、重金属のイオン性化合物(米国特許第3532649号参照)等を例示するこ

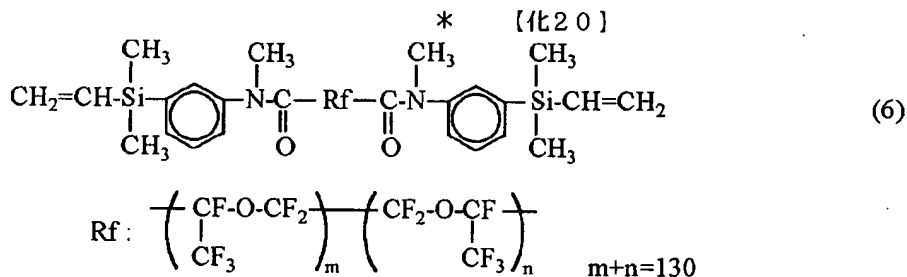
とができる。

【0050】本発明の硬化性組成物には、硬化時における熱収縮の減少、硬化して得られる弾性体の熱膨張率の低下、熱安定性、耐候性、耐薬品性、難燃性あるいは機械的強度を向上させたり、ガス透過率を下げる目的で充填剤を添加してもよい。この場合、添加剤としては、例えばヒュームドシリカ、石英粉末、ガラス繊維、カーボン、酸化鉄、酸化チタン及び酸化セリウム等の金属酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の金属炭酸塩を挙げることができる。更に必要に応じて適当な顔料、染料を添加することも可能である。

【0051】本発明の硬化性組成物の製造方法は特に制限されず、上記成分を練り合わせるにより製造することができる。また(A)成分、(B)成分と(C)成分及び(A)成分と(C)成分との2組成物とし、使用時に混合するようにしてもよい。また、得られた組成物を硬化させるには、(A)成分の官能基の種類、(C)成分の触媒の種類などにより室温硬化も可能であるが、通常は組成物を100～200℃にて数分から数時間程度の時間で硬化させることが好ましい。

【0052】本発明の硬化性組成物を使用するに当たり、その用途、目的に応じて該組成物を適当なフッ素系溶剤、例えば1,3-ビストリフルオロメチルベンゼン、パーフルオロオクタン等を加えて所望の濃度に溶解してから使用することもできる。

【0053】



【0057】これを減圧下で脱泡し、2mm厚の長方形の枠に置き、再び空気抜きをし、100kg/cm²、150℃で10分間プレス硬化した。試験片を硬化した試料から切り取り、JIS K6251、6253に準じて物性を測定し、次の結果を得た。

硬さ(デュロメータータイプA) 45
伸び(%) 670
引張り強さ(MPa) 11.2

次に、この試験片を用い、耐熱性、耐薬品性、溶剤膨潤

＊【発明の効果】本発明の硬化性フルオロポリエーテルゴム硬化物は、耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性、離型性、撥水性、撥油性、耐候性等に優れている上、耐酸性、耐アルカリ性に優れた硬化物を与え、幅広い成形用途に利用可能で、例えば半導体製造装置のシール材、自動車用、航空機用O-リング、ダイヤフラム、シール材料、複写機用のロール材料、二次電池及び燃料電池の電極構成材料等に有用である。

【0054】

【実施例】以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0055】[実施例1] 下記式(6)で表されるポリマー(粘度8500cs, 平均分子量22000, ビニル基量0.009mol/100g)100重量部にジメチルシロキシ基で処理された比表面積200m²/gの煙霧質シリカ20重量部を加え、混合、熱処理の後、三本ロールミル上にて混合し、更に下記式(7)で表される含フッ素有機ケイ素化合物1.02重量部、塩化白金酸をCH₂=CHSiMe₂OSiMe₂CH=CH₂で変性した触媒のトルエン溶液(白金濃度1.0重量%)0.2重量部及びエチニルシクロヘキサノールの50%トルエン溶液0.4重量部を加え、混合し、組成物Iを作成した。

【0056】

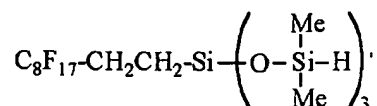
【化20】

性、低温特性及び透湿性を測定したところ、表1～5に示す結果を得た。

【0058】[比較例1] 実施例1の式(7)の含フッ素有機化合物の代わりに下記式(8)で示される含フッ素水素シロキサン2.49重量部を使用した以外は実施例1と同様にして組成物IIを作成した。

【0059】

【化21】



(8)

【0060】この組成物ⅠⅠを実施例Ⅰと同様の条件で硬化シートを作成した。試験片を切り取り、JIS K 6251、6253に準じて物性を測定したところ、以下の結果が得られた。

硬さ（デュロメータータイプA） 41

伸び（%） 620

耐熱性（200℃）

*引張り強さ（MPa）

11.8

次に、この試験片を用い、耐薬品性を測定したところ、表2に示す結果を得た。

【0061】

【表1】

*10

	初期	3日	7日
硬さ（デュロメータータイプA）	45	44	43
伸び（%）	670	570（-7%）	500（-17%）
引張り強さ（MPa）	11.2	9.9（-17%）	8.8（-37%）
加熱減量（%）	-	0.8	1.5

【0062】

※ ※【表2】

耐薬品性（ゴム硬度の変化）

	実施例 1		比較例 1	
	組成物Ⅰ		組成物ⅠⅠ	
薬品	硬度	表面状態	硬度	表面状態
初期	45		41	
濃塩酸	48(+3)	変化なし	48(+7)	変化なし
濃硫酸	43(-2)	変化なし	40(-1)	劣化
濃フッ酸	42(-3)	変化なし	30(-11)	劣化
トリフロ酢酸	40(-5)	変化なし	分解	分解
40%KOH 水溶液	46(+1)	変化なし	41(+1)	変化なし

（ ）内はポイント数の増減

劣化条件：20℃-3日

組成物Ⅰは組成物ⅠⅠと比較し、耐酸性に優れる。

【0063】

40 【表3】

溶剤膨潤性 (体積変化率(%))

溶剤	組成物 I	バイトンGFLT	FE61
ガソリン	+ 9	+ 5	+42
メタノール	+ 1	+16	+ 1
クロロホルム	+11	+12	+23
アセトン	+ 7	+148	+177
トルエン	+ 9	+10	+30
I PA	+ 3	+ 1	+ 1
アセトニトリル	+ 0	+46	+ 3
MEK	+13	+150	+194
酢酸エチル	+12	+150	+172
THF	+15	+149	+204
n-ヘキサン	+ 7	+ 2	+18
四塩化炭素	+11	+ 4	+27

バイトンGFLT…デュボン社製フッ素ゴム

*【0064】

FE61…信越化学工業製フロロシリコーンゴム

*【表4】

低温特性 (ゲーマンねじり試験)

	組成物 I	バイトンE-60C	KE951
T ₂ (°C)	-35	-6	-41
T ₅ (°C)	-45	-11	-43
T ₁₀ (°C)	-50	-14	-44
T ₁₀₀ (°C)	-60	-20	-50

バイトンE-60C…デュボン社製フッ素ゴム

*【0065】

KE951…信越化学工業製フロロシリコーンゴム

*【表5】

透湿性 (CUP法)

サンプル	透湿度
組成物 I	4
KE951	100
バイトンGFLT	4
FE251	50

条件: 40°C-90%RH; 単位: g/m²・24Hr

KE951…信越化学工業製シリコーンゴム

バイトンGFLT…デュボン社製フッ素ゴム

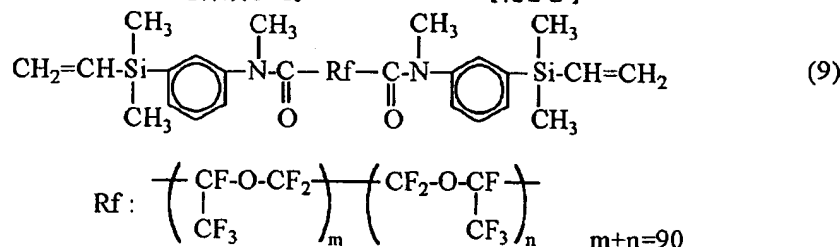
FE251…信越化学工業製フロロシリコーンゴム

【0066】[実施例2] 実施例1で使用したポリマーの代わりに、下記式(9)で表されるポリマー(粘度5300cs; 平均分子量17000, ビニル基量0.012モル/100g)を使用し、実施例1で使用した含

フッ素ケイ素化合物3. 53重量部を使用した以外は、
実施例1と同様にして硬化シートを作成した。

*【0067】

*【化22】



【0068】この硬化シートから試験片を切り取り、J 10※の代わりに、下記式(10)で表されるポリマー(粘度 I S K 6 2 5 1, 6 2 5 3 に準じて物性を測定したところ、以下の結果が得られた。

硬さ(デュロメータータイプA) 49

伸び(%) 450

引張り強さ(MPa) 10.8

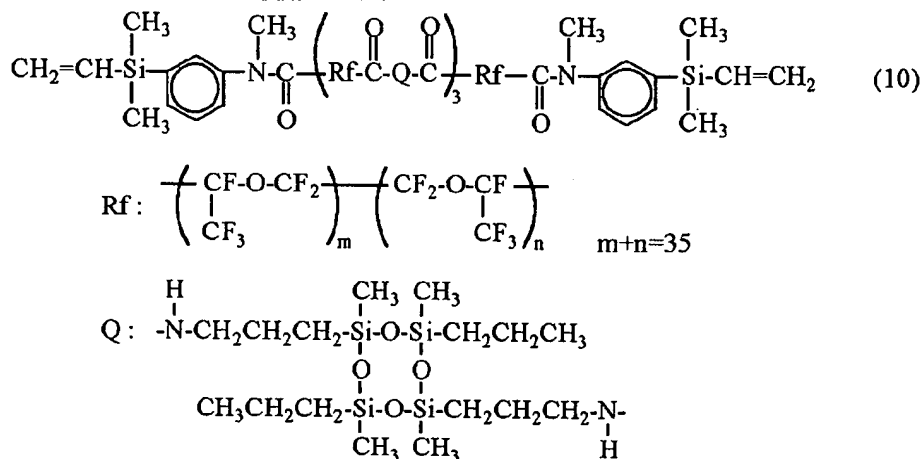
次に、この試験片を用い、耐薬品性を測定したところ、
表6に示す結果を得た。

136000cs, 平均分子量23300, ビニル基量
0.008モル/100g)100重量部、実施例1で
使用した含フッ素有機ケイ素化合物2. 30重量部を用
いた以外は、実施例1と同様に組成物を調整し、硬化シ
ートを作成した。

【0070】

【化23】

【0069】[実施例3] 実施例1で使用したポリマー※



【0071】この硬化シートから試験片を切り取り、J I S K 6 2 5 1, 6 2 5 3 に準じて物性を測定したところ、以下の結果が得られた。

硬さ(デュロメータータイプA) 38

伸び(%) 590

引張り強さ(MPa) 11.0

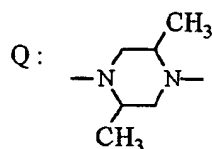
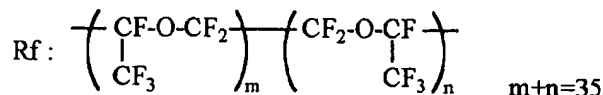
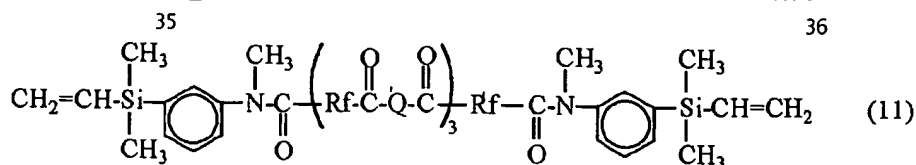
次に、この試験片を用い、耐薬品性を測定したところ、
表6に示す結果を得た。

の代わりに、下記式(11)で表されるポリマー(粘度 87000cs, 平均分子量27900, ビニル基量 0.007モル/100g)100重量部、実施例1で使用した含フッ素ケイ素化合物1. 95重量部を使用した以外は、実施例1と同様に組成物を調整し、硬化シートを作成した。

【0073】

【化24】

【0072】[実施例4] 実施例1で使用したポリマー



【0074】この硬化シートから試験片を切り取り、JIS K6251, 6253に準じて物性を測定したところ、以下の結果が得られた。

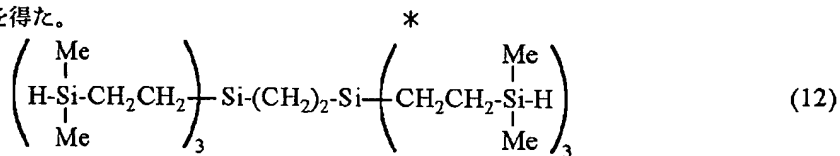
硬さ（デュロメータータイプA） 37
伸び（%） 570
引張り強さ（MPa） 9.9

次に、この試験片を用い、耐薬品性を測定したところ、
表6に示す結果を得た。

＊【0075】【実施例5】実施例1で使用した含フッ素有機ケイ素化合物0.62重量部、及び、下記式（12）で表される有機ケイ素化合物0.46重量部を使用した以外は、実施例1と同様に組成物を調整し、硬化シートを作成した。

【0076】

【化25】



【0077】この硬化シートから試験片を切り取り、JIS K6251, 6253に準じて物性を測定したところ、以下の結果が得られた。

硬さ（デュロメータータイプA） 60
伸び（%） 400
引張り強さ（MPa） 9.3

次に、この試験片を用い、耐薬品性を測定したところ、表7に示す結果を得た。

【0078】【実施例6】実施例1で使用した有機ケイ素化合物0.41重量部、及び比較例1で使用した含フッ素水素シロキサン1.51重量部を使用した以外は、実施例1と同様に組成物を調整し、硬化シートを作成し

た。

【0079】この硬化シートから試験片を切り取り、JIS K6251, 6253に準じて物性を測定したところ、以下の結果が得られた。

30 硬さ（デュロメータータイプA） 43
伸び（%） 660
引張り強さ（MPa） 12

次に、この試験片を用い、耐薬品性を測定したところ、表7に示す結果を得た。

【0080】

【表6】

耐薬品性

	実施例 2		実施例 3		実施例 4	
薬品	硬度	表面状態	硬度	表面状態	硬度	表面状態
初期	49		38		37	
濃塩酸	51(+2)	変化なし	42(+4)	変化なし	40(+3)	変化なし
濃硫酸	47(-2)	変化なし	32(-65)	変化なし	33(-4)	変化なし
濃フッ酸	45(-4)	変化なし	26(-12)	変化なし	32(-5)	変化なし
トリフロ酢酸	44(-5)	変化なし	24(-14)	変化なし	32(-5)	変化なし
40%KOH 溶液	51(+2)	変化なし	44(+6)	変化なし	40(+3)	変化なし

()内はポイント数の増減

*【0081】

劣化条件：20℃-3日

*【表7】

耐薬品性

	実施例 5		実施例 6	
薬品	硬度	表面状態	硬度	表面状態
初期	60		43	
濃塩酸	62(+2)	変化なし	45(+2)	変化なし
濃硫酸	57(-3)	変化なし	42(-1)	変化なし
濃フッ酸	56(-4)	変化なし	41(-2)	変化なし
トリフロ酢酸	56(-4)	変化なし	39(-4)	変化なし
40%KOH 溶液	32(+2)	変化なし	44(+1)	変化なし

()内はポイント数の増減

劣化条件：20℃-3日

【0082】表2、6及び7の結果から、実施例に示されるSiH基のケイ素原子がベンゼン環に結合した有機ケイ素化合物を使用した硬化性フルオロポリエーテルゴム組成物の場合、比較例に示されるH-Si-O-Si型の※

※有機ケイ素化合物を単独に使用した場合に比べて非常に優れた耐酸性を示す。また、実施例6からSiH基のケイ素原子がベンゼン環に結合した有機ケイ素化合物とH-Si-O-Si型の有機ケイ素化合物の併用でも耐酸性の向上が見られることが明らかである。

フロントページの続き

(72)発明者 小池 則之

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(72)発明者 佐藤 伸一

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(72)発明者 荒井 正俊

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(72)発明者 木下 博文

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(21)

開2001-354764

Fターム(参考) 4J005 AA09 BD08